



41928

#5
PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Yukihiro MATSUMOTO et al.

Serial No.: 09/883,266

Filed: June 19, 2001

For: PRODUCTION PROCESS FOR WATER-
ABSORBENT RESIN

:
:
:
:
:
:
:
:
:
:
:
:

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, there is filed herewith a certified copy of Japanese Application No. 2000-187021, filed June 21, 2000, in accordance with the International Convention for the Protection of Industrial Property, 53 Stat. 1748, under which Applicants hereby claim priority.

Respectfully submitted,

Garrett V. Davis
Reg. No. 32,023

Roylance, Abrams, Berdo & Goodman, L.L.P.
1300 19th Street, N.W., Suite 600
Washington, D.C. 20036
(202) 659-9076

Dated: September 27, 2001



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-187021

出 願 人

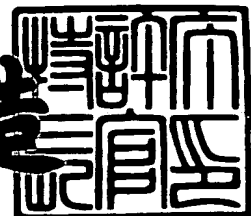
Applicant (s):

株式会社日本触媒

2001年 4月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3026199

0013/45

【書類名】 特許願

【整理番号】 00131JP

【提出日】 平成12年 6月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 20/00

【発明の名称】 新規な親水性樹脂

【請求項の数】 1

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 松本 行弘

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 石崎 邦彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000004628

 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

 【識別番号】 100073461

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 松本 武彦

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 006552

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規な親水性樹脂

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリル酸系重合体からなる親水性樹脂において、前記アクリル酸系重合体が、プロトアネモニン含有量 1 0 p p m 以下のアクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を重合してなるものであることを特徴とする、新規な親水性樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、吸水性樹脂などとして使用される、残存モノマーや可溶分の少ない新規な親水性樹脂に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

親水性樹脂は、種々の用途に使用されているが、そのうちで高い吸水性を発揮する樹脂もあり、これらはいわゆる「吸水性樹脂」として使用され、綿、パルプ、紙、海綿などの繊維基体と複合化されて、紙おむつ、生理用ナプキンなどの吸収物品として汎用されている。

吸水性樹脂用途などに適する親水性樹脂としては、ポリアクリル酸部分中和物架橋体等のアクリル酸および／またはその塩を単量体として用いたアクリル酸系架橋重合体はその吸水性能の高さから最も工業的に多く用いられている（特開昭 6 2 - 5 4 7 5 1 号公報、特開平 3 - 3 1 3 0 6 号公報、特開平 6 - 2 1 1 9 3 4 号公報、欧州特許第 5 7 4 2 6 0 号明細書、欧州特許第 9 4 2 0 1 4 号明細書など）。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

アクリル酸系重合体は、その吸水性能の高さから上述したように最も多く使用されているが、その用途が上述のような衛生材料方面が多いことから、この面で

の問題のないことが当然求められている。アクリル酸系重合体は、アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を重合することにより得られ、重合体中には極く僅かではあるが未反応のアクリル酸モノマーが残存するため、その量の低減が求められている。吸水性樹脂の場合はさらに、水膨潤性と水不溶性であることが必要であるが、吸水性樹脂中には水溶性重合体である水可溶分も極く僅か含まれており、この水可溶分は吸水特性に悪影響を与えることから、やはり、その量の低減が求められている。さらに、吸水性樹脂では、加圧下吸水倍率や加圧下通液量などの加圧下での物性が求められている。

【 0 0 0 4 】

そこで、本発明の課題は、残存モノマーや可溶分の少ない新規な親水性樹脂を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決する、本発明の親水性樹脂は、アクリル酸系重合体からなる親水性樹脂において、前記アクリル酸系重合体が、プロトアネモニン含有量 1 0 p p m 以下のアクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を重合してなるものであることを特徴とする。

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】

上に見たように、本発明にかかる親水性樹脂は、そのアクリル酸系重合体が、プロトアネモニン含有量 1 0 p p m 以下のアクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を原料に用い重合してなる重合体であるので、以下に、この原料である、プロトアネモニン含有量の少ないアクリル酸およびその塩について説明する。なお、以下では、親水性樹脂を説明する場合、その多くは吸水性樹脂を例に挙げて説明するが、本発明にかかる親水性樹脂は吸水性樹脂に限るものではない。

【 0 0 0 7 】

アクリル酸を製造する方法としては、プロピレン気相酸化法、エチレンシアンヒドリン法、高圧レッペ法、改良レッペ法、ケテン法、アクリロニトリル加水分

解法等が工業的製造法として知られており、中でもプロピレン気相酸化法が最も多く採用されている。プロピレン気相酸化法とは、プロピレンから気相接触酸化法によりアクロレインを経てアクリル酸を得る方法である。反応は水蒸気、不活性ガスなどを希釈剤として通常、2段階で行われる。プロピレンの転化率はほぼ100%であり、高収率であるという利点がある。プロピレン気相酸化法では、通常、反応ガスを溶剤で捕集することでアクリル酸溶液を得る。このとき用いる溶剤としては、水、有機酸含有水、高沸点の不活性疎水性有機液体（ジフェニルエーテル、ジフェニルなど）等の公知の溶剤を挙げることが出来る。このアクリル酸溶液は、溶剤を多量に含んでいるので、溶剤分離塔で溶剤を除去し、脱溶剤アクリル酸（通常、これは粗製アクリル酸と称する）を得る。このとき、溶剤の主成分が水である場合には、水と共沸する溶剤を用いる共沸蒸留により、水を実質的に含まないアクリル酸を蒸留塔缶出液として得る。溶剤の主成分が高沸点不活性疎水性有機液体である場合には、この溶剤を実質的に含まないアクリル酸を蒸留塔中部または頂部から得る。

【0008】

上記粗製アクリル酸は、酢酸、ホルムアルデヒド、アクロレイン、プロピオン酸、マレイン酸、アセトン、フルフラール、ベンズアルデヒド等の副生成物や不純物を含んでいるので、次に、この粗製アクリル酸を精製することによってこれらの副生成物や不純物を除去し、普通は、この段階で得た実質的にアルデヒドを含まない精製アクリル酸を吸水性樹脂の原料として使用するようになっている（特開平9-124546号公報など参照）。

しかし、本発明者が経験したところによれば、このようにして精製しても、その精製アクリル酸から得られる吸水性樹脂の特性は満足できないことがあった。そこで、本発明者は、その原因をいろいろ探ったところ、この精製アクリル酸にはプロトアネモニンと言う不純物が含まれていて、この不純物が吸水特性に悪影響を与えていることが分かった。すなわち、従来の粗製アクリル酸は、プロトアネモニンを多量に含んでいて、その観点からみたとき、いまだ「粗製アクリル酸」であり、さらなる精製が必要であることがわかったのである。

【0009】

そこで、上記粗製アクリル酸についての精製方法につき工夫を施してプロトアネモニン含有量を低減し、プロトアネモニン含有量と吸水特性との関係を深く探ったところ、プロトアネモニン含有量を10ppm以下にまで下げると、吸水特性の向上が見受けられることが分かった。つまり、従来の精製アクリル酸以上の精製を施した「超精製アクリル酸」とすれば良いことを見いだしたのである。しかし、本発明においては、もちろん、製造直後の段階でプロトアネモニン含有量がすでに10ppm以下になっているアクリル酸であれば、これを精製することなく、そのまま使用した親水性樹脂であっても良い。

【0010】

親水性樹脂の物性や特性向上と言う観点からは、プロトアネモニン含有量は10ppm以下であれば良いが、5ppm以下が好ましく、2ppm以下がより好ましい。

普通一般に用いられている原料アクリル酸たる前述の「精製アクリル酸」以上の「超精製アクリル酸」を得るための精製方法としては、精製能力をさらに高めた蒸留法や晶析法がある。精製方法として蒸留法を採用する場合は理論段数の増加（例えば6～20段増加すること）や還流比の増加等により、また、精製方法として晶析法を採用する場合は晶析回数の増加（例えば3～10段増加すること）等により、それぞれ精留度を上げることである。蒸留法と晶析法は組み合わせて用いられることもある。このようにして行う超精製により、従来レベルの精製アクリル酸中のプロトアネモニン含有量を10ppm以下に下げることが出来るのである。

【0011】

これとは別に、アクリル酸溶液または粗製アクリル酸に窒素酸化物またはニトロソベンゼンなどを加えてプロトアネモニンを除去する（特公昭56-41614号公報参照）ことにより、アクリル酸中のプロトアネモニン含有量を10ppm以下に下げることが出来る。

本発明においては、プロトアネモニン含有量10ppm以下のアクリル酸やその塩をそのまま単量体として用いて得られた親水性樹脂であっても良いし、プロトアネモニン含有量10ppm以下のアクリル酸（塩）をエステル化しておいて

得られた親水性樹脂であっても良い。

【0012】

アクリル酸系重合体は、アクリル酸、アクリル酸塩を重合して得られるポリアクリル酸、ポリアクリル酸の一部（25～95モル%程度）または全部のカルボキシル基が塩になっている中和ポリアクリル酸のほか、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アクリロキシアルカンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルアセトアミド、（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレン（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、イソブチレン、ラウリルアクリレート等の水溶性または疎水性不飽和単量体等を共重合成分とするものも含まれる。本発明において、アクリル酸以外の単量体を用いる場合には、このアクリル酸以外の単量体は、主成分として用いるアクリル酸およびその塩との合計量に対して、30モル%以下、好ましくは10モル%以下で用いることが好ましい。

【0013】

アクリル酸系重合体としては、部分中和のアクリル酸系重合体が好ましい。部分中和アクリル酸系重合体としては、物性面から、アクリル酸部分の50～95モル%が中和されている重合体が好ましく、60～90モル%が中和されている重合体がより好ましい。塩としては、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩などを例示することができるが、金属塩、特に、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましい。アルカリ金属塩のうちでもナトリウム塩やリチウム塩が好ましい。この中和は、重合前の単量体で行っても良いし、重合中や重合後に行っても良い。さらには、単量体の中和と重合体の中和を併用しても良い。

【0014】

アクリル酸系重合体を得るに際しては、バルク重合や沈殿重合を行うことが可

能であるが、性能面や重合の制御の容易さから、上記単量体成分を水溶液とすることによる水溶液重合または逆相懸濁重合を行うことが好ましい。なお、逆相懸濁重合とは、不活性疎水性溶媒中に単量体水溶液の液滴を分散させる重合方法であり、水溶液重合とは、単量体水溶液を不活性溶媒に分散させることなく直接重合させる方法である。さらに、これらの重合は、好ましくは、窒素やアルゴンなどの不活性気体雰囲気で行われ、また、単量体成分は、その溶解酸素が不活性気体で十分に置換された後に重合に用いられる。本発明では、高生産性で高物性だが、重合制御が困難であった水溶液重合に特に好適である。

【0015】

上記逆相懸濁重合や水溶液重合で、単量体成分を水溶液とする場合、この水溶液（以下、単量体水溶液と称する）中の単量体成分の濃度は、特に限定されるものではないが、物性面から、10重量%～70重量%の範囲内が好ましく、15～45重量%がより好ましく、30～40重量%の範囲内がさらに好ましい。また、上記水溶液重合または逆相懸濁重合を行う際には、水以外の溶媒を必要に応じて併用してもよく、併用して用いられる溶媒の種類は、特に限定されるものではない。

上記単量体水溶液を重合する際には、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素、2, 2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)二塩酸塩、2-ヒドロキシー-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンゾインメチルエーテル等の重合開始剤の1種または2種以上を用いることができる。

【0016】

さらに、これら重合開始剤の分解を促進する還元剤を併用し、両者を組み合わせることによりレドックス系開始剤とすることもできる。上記の還元剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の(重)亜硫酸(塩)、*L*-アスコルビン酸(塩)、第一鉄塩等の還元性金属(塩)、アミン類等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

これらの重合開始剤や還元剤の使用量は、単量体成分に対して、通常0.001～2モル%、好ましくは0.01～0.5モル%である。これらの重合開始剤

の使用量が 0.001 モル%未満の場合には、未反応の単量体成分が多くなり、従って、得られるアクリル酸系重合体中の残存モノマーが増加するので好ましくない。一方、これら重合開始剤の使用量が 2 モル%を越える場合には、得られるアクリル酸系重合体に水可溶分や着色が増加するので好ましくない。

【0017】

なお、重合開始剤を用いる代わりに、反応系に放射線、電子線、紫外線などの活性エネルギー線を照射することにより重合反応を行ってもよいし、紫外線重合開始剤や重合開始剤と活性エネルギー線を併用してもよい。なお、上記重合反応における反応温度は、特に限定されるものでないが、開始温度とピーク温度でみて 15～100℃、さらには 20～90℃の範囲内が好ましい。また、重合の連続・回分、静置または攪拌、反応時間や圧力も特に限定されるものではなく、単量体成分や重合開始剤の種類、反応温度などに応じて適宜決定すればよい。

重合に際しては、反応系に、炭酸（水素）塩、二酸化炭素、窒素、アゾ化合物、不活性有機溶媒などの各種発泡剤；澱粉、セルロース、それらの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリル酸（塩）架橋体等の親水性高分子；各種界面活性剤；次亜リン酸（塩）等の連鎖移動剤を添加してもよい。

【0018】

水溶液重合した場合、得られたゲル状重合体は、必要により細分化された後、好ましくは乾燥され、必要により粉碎や分級、さらには造粒する。

上記乾燥の程度は、その乾燥減量（粉末 1 g を 180℃で 3 時間加熱）から求められる樹脂固形分が 80 重量%以上、好ましくは 85 重量%以上、さらに好ましくは 90 重量%以上、特に好ましくは 93 重量%以上、さらには 94～99 重量%以上とされる。乾燥温度は、特に限定されるものではないが、例えば、100～300℃の範囲内、より好ましくは 150～250℃の範囲内とすればよい。また、乾燥時間は、特に限定されるものではないが、長時間の放置は着色をまねく恐れがあり、よって、重合後なるべく短時間、好ましくは 5 時間以内、さらには 3 時間以内、特に 1 時間以内に上記固形分にまで乾燥される。乾燥方法としては、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、ドラムド

ライヤー乾燥、疎水性有機溶媒との共沸による脱水、高温の水蒸気を用いた高温乾燥等、種々の方法を採用することができ、特に限定されるものではないが、熱風乾燥や高温乾燥がより好ましい。

【 0 0 1 9 】

本発明で得られる吸水性樹脂の形状については、特に制限がなく、不定形破碎状や球状等の粉末、ゲル状、シート状、棒状、繊維状、フィルム状であってもよく、また、繊維基材などに複合化や担持させてもよい。

吸水性樹脂が粉末の場合、その重量平均粒子径としては、 $10 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、物性面から好ましくは $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $200 \sim 600 \mu\text{m}$ の範囲であり、さらに $150 \mu\text{m}$ 以下の微粉末の含有量は少ないほど、 10 重量%以下、さらには 5 重量%以下が好ましい。実質上、上限は $850 \mu\text{m}$ 以下であり、 $300 \sim 850 \mu\text{m}$ の粒子を 50 重量%以上、さらには 70 重量%以上、特に 80 重量%以上含むことが好ましい。

【 0 0 2 0 】

なお、本発明に言う吸水性樹脂とは、重合体に架橋構造を導入して水膨潤性・水不溶性とした親水性樹脂を言い、典型的には、単量体成分を重合し、かつ、架橋することにより得られ、無荷重下、イオン交換水中において自重の $10 \sim 3000$ 倍、生理食塩水中において自重の $5 \sim 200$ 倍、好ましくは $20 \sim 100$ 倍という多量の水を吸収し、水不溶性ヒドロゲルを形成するものである。また、上記吸水性樹脂としては、水可溶分が 25 重量%以下、好ましくは 15 重量%以下、さらに好ましくは 10 重量%以下の実質水不溶性を示すものが挙げられる。

【 0 0 2 1 】

用いられる架橋方法としては特に制限なく、例えば、(A) アクリル酸および／またはアクリル酸塩を重合して、または、上記水溶性不飽和単量体を共重合成分として、親水性重合体を得た後、重合中や重合後に架橋剤を添加して後架橋する方法、(B) ラジカル重合開始剤によるラジカル架橋、(C) 電子線等による放射線架橋する方法等も挙げられるが、(D) 予め所定量の内部架橋剤をアクリル酸および／またはアクリル酸塩、または共重合成分としての上記水溶性または

疎水性不飽和単量体に添加して重合を行い、重合と同時または重合後に架橋反応させることが好ましい。勿論、(D)の架橋方法と、(A)～(C)を併用してもよい。

【 0 0 2 2 】

かかる手法(D)で用いられる内部架橋剤としては、例えば、N，N－メチレンビスアクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリオキシエチレン)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(β－アクリロイルオキシプロピオネート)、トリメチロールプロパントリ(β－アクリロイルオキシプロピオネート)、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の内部架橋剤の1種または2種以上が用いられる。なお、1種以上の内部架橋剤を使用する場合には、得られる吸水性樹脂の吸収特性等を考慮して、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を重合時に必須に用いることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

内部架橋剤の使用量としては、前記単量体成分に対して、0.005～2モル%とするのが好ましく、より好ましくは0.01～1モル%、さらに好ましくは0.05～0.2モル%の範囲である。上記内部架橋剤の使用量が0.005モル%よりも少ない場合、または、2モル%よりも多い場合には、所望の吸収特性が得られない恐れがある。

本発明にかかる親水性樹脂は表面架橋されていてもよい。吸水性樹脂として用いる場合は表面架橋されていることが特に好ましい。本発明にかかる親水性樹脂は水可溶分が少ないため、優れた表面架橋効果が得られ、さらに高い物性や特性を発揮することが出来る。

【 0 0 2 4 】

ここに、表面架橋とは、樹脂内部の均一な架橋構造の他にさらに表面層に架橋密度の高い部分を設けることであり、後述の表面架橋剤を用いて行われる。表面架橋剤が樹脂表面に浸透したり樹脂表面を被覆したりするのでもよい。樹脂を表

面架橋することによって、加圧下吸水倍率が高まる。本発明にかかる吸水性樹脂は、生理食塩水に対する加圧下吸水倍率（ $50 \text{ g} / \text{cm}^2$ 、約 4.83 Pa に相当）が $20 \text{ g} / \text{g}$ 以上である。表面架橋後の吸水性樹脂の加圧下吸水倍率は、 $20 \text{ g} / \text{g}$ 以上、好ましくは $23 \text{ g} / \text{g}$ 以上、さらに好ましくは $25 \text{ g} / \text{g}$ 以上である。

【0025】

上記表面架橋を行うための架橋剤としては、種々のものがあるが、物性や着色の観点から、一般的には、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価アミン化合物またはそのハロエポキシ化合物との縮合物、アルキレンカーボネート化合物等が用いられている。表面架橋剤の使用量は、用いる化合物やそれらの組み合わせ等にもよるが、樹脂の固形分 100 重量部に対して、 0.001 重量部～ 10 重量部の範囲内が好ましく、 0.01 重量部～ 5 重量部の範囲内がより好ましい。

このようにして吸水性樹脂と表面架橋剤とを混合した後、必要に応じて加熱処理を行い、樹脂の表面近傍を架橋させ、好ましくは、生理食塩水に対する $50 \text{ g} / \text{cm}^2$ （約 4.83 Pa ）での加圧下吸収倍率が $20 \text{ g} / \text{g}$ 以上の吸水剤を得る。上記加熱処理を行う際の条件としては、加熱温度は、好ましくは $100 \sim 250^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $150 \sim 250^\circ\text{C}$ であり、加熱時間は、好ましくは 1 分～ 2 時間の範囲である。温度と時間の組み合わせの好適例としては、 180°C で $0.1 \sim 1.5$ 時間、 200°C で $0.1 \sim 1$ 時間である。加熱処理は、通常の乾燥機又は加熱炉を用いて行うことができる。乾燥機としては、例えば、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、デスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、赤外線乾燥機等が挙げられる。

【0026】

上記表面架橋では、表面架橋剤や加熱処理条件（温度や時間）を調整することで、加圧下吸収倍率が $20 \text{ g} / \text{g}$ 以上、また、常圧吸収倍率が好ましくは $25 \text{ g} / \text{g}$ 以上とすることができる。

本発明にかかる親水性樹脂には、必要に応じ、消臭剤、抗菌剤、香料、各種の無機または有機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、肥料、酸化剤、還元

剤、水、塩類や、本発明のポリアクリル酸以外の各種親水性樹脂や疎水性樹脂等を添加し、これにより、種々の機能を付与させることもできる。これらの添加量は、目的に応じて適宜決定されるが、たとえば、吸水性樹脂に対して0.001～400重量%である。

【0027】

【実施例】

以下に実施例によりさらに詳細に本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

〔アクリル酸塩の製造〕

－製造例1－

プロピレンの気相酸化で得られた反応ガスを吸収塔で水捕集し、アクリル酸水溶液を得た。ついで、このアクリル酸水溶液を溶剤分離塔に供給し、共沸溶剤を用いて水と酢酸等の低沸点不純物とを蒸留除去し、プロトアネモニン含有量250ppm、フルフラール260ppmの粗製アクリル酸を得た。この粗製アクリル酸を無堰多孔板50段を有する高沸点不純物分離塔の塔底に供給して、還流比を1として蒸留し、マレイン酸やアクリル酸の二量体などの高沸点不純物と共にプロトアネモニンを除去した。その結果、塔頂からはプロトアネモニン含有量1ppm、フルフラール240ppmの粗製アクリル酸を得た。

【0028】

つぎに、この粗製アクリル酸にアルデヒド処理剤としてヒドラジンヒドラートを400ppm添加しておいて、単蒸留装置で蒸留することにより、フルフラール含有量を1ppmに低減させた精製アクリル酸（プロトアネモニン含有量1ppm）を得た。

そして、この精製アクリル酸を以下のように中和することによってアクリル酸塩を得た。

攪拌機を備えた蒸留フラスコにイオン交換水2744gを仕込んだ。フラスコ内の中和反応系の温度を20～40℃に保ちながら、アクリル酸1390gおよび48重量%水酸化ナトリウム水溶液1480gを水酸化ナトリウム／アクリル酸＝0.9～0.95の滴下比にて、100分間かけてこのフラスコ内に同時に

滴下した。滴下終了後、更に 4 8 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 1 6 0 g を供給して、フラスコ内の中和反応系の中和率を 1 0 2 モル%にした。そして、中和反応系の温度を 4 0 ℃ に調整し、3 0 分間の熟成を行った。熟成終了後、中和反応系にアクリル酸 4 9 9 g を 1 0 分間にわたって供給することで、中和率 7 5 モル%で濃度 3 7 重量%のアクリル酸ナトリウム水溶液（プロトアネモニン含有量は 1 p p m、対原料アクリル酸）を得た。

【 0 0 2 9 】

なお、プロトアネモニンはガスクロマトグラフィーで分析した。

－製造例 2－

高沸点不純物分離塔の無堰多孔板を 4 0 段、および、還流比を 1. 5 に変更した以外は、製造例 1 と同様にして、プロトアネモニン含有量 3 p p m、フルフラール含有量 1 p p m の精製アクリル酸を得た。

－比較製造例 1－

高沸点不純物分離塔の無堰多孔板を 2 0 段に変更するとともに還流比を 2 に変更する以外は、製造例 1 と同様することで、プロトアネモニン含有量 3 0 p p m、フルフラール含有量 1 p p m の精製アクリル酸を得た。

【 0 0 3 0 】

－比較製造例 2－

高沸点不純物分離塔の無堰多孔板を 3 0 段に変更する以外は、製造例 1 と同様にするすることで、プロトアネモニン含有量 1 3 p p m、フルフラール含有量 1 p p m の精製アクリル酸を得た。

〔親水性樹脂の製造〕

上のようにして得られた種々の原料アクリル酸塩を用い、以下のようにして、親水性樹脂を製造した。

－実施例 1－

製造例 1 の手法で得られたアクリル酸ナトリウム水溶液（プロトアネモニン含有量 1 p p m）7 7 0 0 g に、内部架橋剤としてトリメチロールプロパントリアクリレート 0. 0 5 モル%（対モノマー）溶解させることで、水溶性不飽和単量体を得た（濃度 3 7 %、中和率 7 5 モル%）。

【0031】

窒素ガスで30分脱気後の水溶性不飽和単量体を内容積10リットルでシグマ型羽根を2本有するジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋をつけた反応器に供給し、水溶性不飽和単量体を25℃の温度に保ち反応系を窒素置換した。次いで、25℃の温水を通じて加熱しながら、重合開始剤として過硫酸カリウム0.12モル%（対単量体モル）とL-アスコルビン酸0.005g/モル（対単量体モル）を添加し攪拌した。

重合開始剤を添加して5分後に重合が開始し、23分後にはピーク温度に達して含水ゲル重合体が5mm以下の径に細分化されたが、ピーク温度後も更に攪拌を続けて20分熟成したのち、含水ゲル重合体を取り出した。次に、得られた含水ゲル重合体の細粒化物を50メッシュ（目開き300 μ m）の金網に広げて、150℃で3時間、熱風乾燥した。乾燥物を振動ミルを用いて粉碎し、更にJIS標準篩850 μ m通過物を分級して、平均粒径約420 μ mの吸水性樹脂粉末（1）を得た。

【0032】

－実施例2－

製造例2で得られたアクリル酸（プロトアネモニン含有量3ppm）1418gをイオン交換水1944gに溶解させ、次いで、冷却したフラスコ中で20～40℃で攪拌しながら、48重量%水酸化ナトリウム水溶液1640gを2時間かけて滴下することで、アクリル酸ナトリウム（中和率100%）の37重量%水溶液を得た。次いで、このアクリル酸ナトリウム（プロトアネモニン含有量3ppm）水溶液1611gと、製造例2で得られたアクリル酸（プロトアネモニン含有量3ppm）184gとに、架橋剤のポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量478）0.10モル%（対モノマー）と水186gを十分混合してモノマー水性液を得た。

【0033】

得られた水性液を、長さ320mm×幅220mm×高さ50mmで内表面をテフロンコーティングしたステンレス製バット内に注入した。このときの水性液厚みは25mmであった。このステンレス製バットの開口面を、窒素導入口、排

気口および重合開始剤投入口を持つポリエチレンフィルムでシールして25℃のウオーターバスに漬けることにより、水性液温度を25℃に調整しつつ、バット内に窒素ガスを導入して液中の溶存酸素を除去した。そののちは、6 L/分（108 cm/分）の流入速度で窒素ガスをバットの長さ方向に沿い導入し、反対側から排気を続けた。重合開始剤として過硫酸カリウム0.13 g/単量体モルおよびL-アスコルビン酸0.001 g/単量体モルを注入し、マグネチックスタラーで十分に攪拌混合した。重合開始剤投入後1分で重合が開始し、8分後に96℃の重合ピーク温度が見られた。重合ピーク後さらに20分間熟成した。

【0034】

得られた含水ゲル状重合体を9.5 mmの孔径を有するダイスを付けたミートチョッパーで粉碎し、170℃で60分間、乾燥して、粗粒を得たのち、これをさらに粉碎し、JIS標準篩850 μm（上限）～150 μm（下限）で分級して、平均粒径約500 μmの吸水性樹脂粉末（2）を得た。

－比較例1－

比較製造例1で得られたアクリル酸塩（プロトアネモニン含有量30 ppm）を用いるほかは実施例1と同様にして、比較吸水性樹脂粉末（1）を得た。

－比較例2－

比較製造例2で得られたアクリル酸（プロトアネモニン含有量13 ppm）を用いるほかは実施例2と同様にして、比較吸水性樹脂粉末（2）を得た。

【0035】

以上のようにして得られた各吸水性樹脂粉末について、吸水倍率、水可溶分量および残存モノマー量を測定した結果は表1のとおりであった。

表1に見るように、プロトアネモニン含有量を10 ppm以下に低減した超精製アクリル酸を原料として用いた実施例1の親水性樹脂（吸水性樹脂（1））は、普通一般に用いられているアクリル酸（プロトアネモニン含有量30 ppm）を用いて得た比較1の親水性樹脂（比較吸水性樹脂（1））に比べて、同等の吸収倍率を持ちながら、残存モノマー量も水可溶分量も大幅に少ない。原料アクリル酸のプロトアネモニン含有量が13 ppmの比較例2の親水性樹脂（比較吸水性樹脂（2））は、同じ重合条件で比較したプロトアネモニン含有量3 ppmの

吸水性樹脂（２）に比べて、残存モノマー量や水可溶分量が大きく劣っていることが分かる。

【0036】

表１には、実施例・比較例で吸水性樹脂を得るための重合時において、重合ピーク温度を示すまでの時間も併記している。その結果に見るように、プロトアネモニン含有量が10ppmを越えるアクリル酸塩を用いて重合を行った場合、重合遅延が起きており、重合ピーク温度の上昇も見られ、重合の制御も困難であった。

【0037】

【表１】

	重合容器	プロトアネモニン含有量 (ppm)	重合ピーク		吸水倍率 (g/g)	水可溶分 (重量%)	残存モノマー (ppm)
			時間 (分)	温度 (℃)			
実施例 1	ビーカー	1	23	78	33	5	280
実施例 2	バット	3	8	96	34	6	120
比較例 1	ビーカー	30	27	80	33	7	470
比較例 2	バット	13	12	102	34	8	160

【0038】

表１に関する物性や特性の測定方法は、以下のとおりである。

吸水倍率

吸水性樹脂粉末0.2gを不織布製の袋（60×60mm）に均一に入れ、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）中に浸漬した。60分後に袋を引き上げ、遠心分離器で250Gを掛けて3分間、水切りを行った後、袋の重量W1（g）を測定した。吸水性樹脂粉末を用いないで同様の操作を行い、そのときの袋の重量W0（g）を求めて、次式に従い、無荷重下での吸水倍率（g/g）を算出した。

【0039】

無荷重下での吸水倍率（g/g）＝

$$[W1(g) - W0(g)] / [\text{吸水性樹脂粉末重量}(g)]$$

水可溶分量と残存モノマー量

吸水性樹脂粉末 0.50 g を 1000 g の脱イオン水中に分散させ、3 時間攪拌した後、濾紙で膨潤ゲルを分離濾過した。このとき得られる濾液には吸水性樹脂粉末から溶出した水溶性ポリマーが含まれている。そこで、得られた濾液 50 g を 100 ml ビーカーに採り、この濾液に、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 1 ml、N/200 メチルグリコールキトサン水溶液 10 ml および 0.1 % トルイジブルー水溶液 4 滴を添加した。このようにしてコロイド滴定することで、吸水性樹脂粉末中の水可溶分の量（対吸水性樹脂重量 %）を求めた。

【0040】

別途、2 時間攪拌後の吸水剤の濾液を液体クロマトグラフィーで UV 分析することで、吸水性樹脂中の残存モノマー量（ppm/対吸水性樹脂粉末）も求めた。

つぎに、以下のように表面架橋処理した吸水性樹脂粉末についても、性能評価をして見た。

－実施例 3－

実施例 2 で得られた吸水性樹脂粉末（2）500 g に対し、1,4-ブタンジオール/プロピレングリコール/水/イソプロパノール = 0.32/0.50/2.73/0.45（重量%/対吸水性樹脂粉末）からなる架橋剤水溶液を混合し、オイル温度 210℃ のバス中で 45 分、加熱攪拌することで、吸水性樹脂粉末（3）を得た。

【0041】

－比較例 3－

比較例 2 で得られた比較吸水性樹脂粉末（2）を用い、実施例 3 と同様に表面架橋処理することにより、比較吸水性樹脂粉末（3）を得た。

上記各吸水性樹脂粉末について、吸水倍率、加圧下吸水倍率および加圧下通液量を測定した結果は表 2 のとおりであった。

表 2 に見るように、本発明にかかる吸水性樹脂は、表面架橋しても、吸収倍率は同程度であったが、加圧下通液量が 465 g から 525 g に飛躍的に向上している等、吸水特性の高いものであった。すなわち、吸水性樹脂は水可溶分が大きい。

く低減しているためか、表面架橋効果が高く現れていることが分かる。

【 0 0 4 2 】

【表 2】

	表面架橋される 吸水性樹脂	吸水倍率 (g/g)	加圧下吸水倍率 (g/g)	加圧下通液量 (g)
実施例 3	吸水性樹脂(2)	26	24	525
比較例 3	比較吸水性樹脂(2)	26	24	465

【 0 0 4 3 】

表 2 に関する測定方法は、以下のとおりです。

加圧下吸水倍率

ヨーロッパ特許第 8 8 5 9 1 7 号および同第 8 1 1 6 3 6 号の各実施例に開示されている方法に従って、すなわち、下記のようにして、吸水性樹脂粉末の生理食塩水に対する 50 g/cm^2 (約 4.83 Pa) での加圧下吸水倍率を測定した。

吸水性樹脂粉末 0.900 g に対して 50 g/cm^2 (約 4.83 Pa) の荷重を均一に加え、この状態で 60 分間にわたって吸水性樹脂粉末が吸収した生理食塩水の重量 $W_2 \text{ (g)}$ を天秤で測定した。上記重量 W_2 に基づき次式に従い、加圧下吸水倍率 (g/g) を算出した。

【 0 0 4 4 】

$$\text{加圧下吸水倍率 (g/g)} = [W_2 \text{ (g)} / \text{吸水性樹脂粉末重量 (g)}]$$

加圧下通液量

図 1 に示す測定装置において、セル 4 1 に吸水性樹脂粉末 0.900 g を入れて人工尿 (1) で膨潤させておいて、 0.3 psi (約 2.07 Pa) の加圧下、10 分間で、この膨潤したゲル 4 4 (の主に粒子間) を通過する 0.69 重量 % 塩化ナトリウム水溶液 3 3 の量を測定して、加圧下通液量 (g) とした。

人工尿 (1) は、塩化カルシウム 2 水和物 0.25 g 、塩化カリウム 2.0 g 、塩化マグネシウム 6 水和物 0.50 g 、硫酸ナトリウム 2.0 g 、りん酸 2 水素アンモニウム 0.85 g 、りん酸水素 2 アンモニウム 0.15 g および純水 9

9 4 . 2 5 g からなる。

【 0 0 4 5 】

上記測定装置において、タンク 3 1 にはガラス管 3 2 が挿入されており、このガラス管 3 2 は、その下端が、セル 4 1 中の膨潤ゲル 4 4 の底部から 5 c m 上の高さに維持できるよう位置決めされている。液 3 3 はコック付き L 字管 3 4 を通じてセル 4 1 中に供給される。セル 4 1 の下方には、膨潤ゲル 4 4 を通過した液を捕集する容器 4 8 が上皿天秤 4 9 に載せられて配置されている。セル 4 1 の内径は 6 c m であり、底面は N o . 4 0 0 ステンレス製金網（目開き $38\mu\text{m}$ ）4 2 からなっている。ピストン 4 6 の押圧部には液 3 3 が通過するのに十分な大きさの穴 4 7 があり、この穴 4 7 の下面には吸水性樹脂粉末やその膨潤ゲルが入り込まないように透過性の良いフィルター 4 5 が設けられている。セル 4 1 は、台 4 3 の上に置かれていて、この台 4 3 のセル 4 1 に接する面は液の透過を妨げないステンレス製金網となっている。

【 0 0 4 6 】

コック 3 5 を開いてから 1 0 分間に流れる液量（g）を上皿天秤 4 9 で読み取り、加圧下通液量（g）とした。

勿論、加圧下通液量（g）が多い程、かかる吸水性樹脂はオムツ中でも高い通液性を示し、漏れの少ない、高いポリマー濃度のオムツにも適した、優れた吸水性樹脂として働く。

【 0 0 4 7 】

【発明の効果】

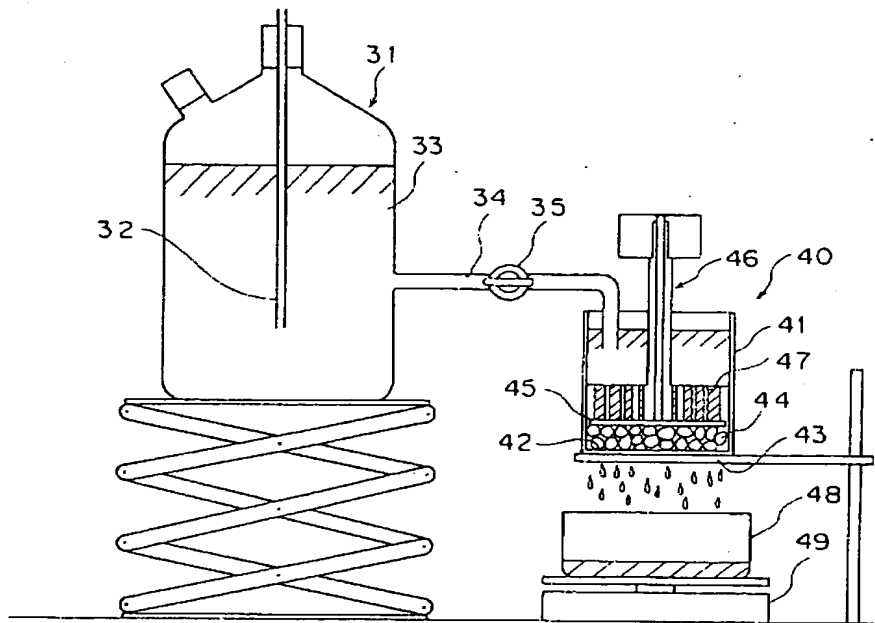
本発明にかかる親水性樹脂は、残存モノマーが少なく、水可溶分も少ない。そのため、吸水性樹脂として見たときは優れた吸水性能を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 加圧下通液量の測定装置を示す断面図。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 残存モノマーや可溶分の少ない新規な親水性樹脂を提供する。

【解決手段】 アクリル酸系重合体からなる親水性樹脂において、前記アクリル酸系重合体が、プロトアネモニン含有量 1 0 p p m 以下のアクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を重合してなるものである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 1991年 6月11日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏 名 株式会社日本触媒
2. 変更年月日 2000年12月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏 名 株式会社日本触媒